

ポリ(*p*-メトキシスチレン)の双極子モーメント

双極子モーメントに対する排除体積効果の検討

佐藤 真理・渥美みはる・島 美喜子

(Received December 22, 1995)

I. 序 論

鎖状高分子が構造単位に極性基をもつ場合、高分子全体の二乗平均双極子モーメント $\langle m^2 \rangle$ は二乗平均鎖両端間距離 $\langle r^2 \rangle$ と同様、高分子鎖の conformation を反映する量となる。高分子の conformation の解析に関しては、Flory¹⁾ が“回転異性状態”近似に基づく統計的計算法を提案して以来、種々な高分子の $\langle r^2 \rangle$ あるいは $\langle m^2 \rangle$ についての計算結果が報告された²⁻⁵⁾。我々の研究室ではこれまで、ポリ(*p*-クロロスチレン)、ポリ(*p*-ブロモスチレン)等、主としてスチレンのパラハロゲン誘導体のポリマーについて双極子モーメントの測定を行い、計算結果との比較検討を行ってきた⁶⁻⁹⁾。

$\langle r^2 \rangle$ について計算結果と比較するためには非摂動状態での $\langle r^2 \rangle$ の測定値を求めることが必要であるが、 $\langle m^2 \rangle$ に関しては各構造単位 of 双極子が主鎖に垂直な方向にある場合、排除体積効果の影響は殆どないというのがこれまでの多くの理論的研究からの定説であった¹⁰⁻¹³⁾。しかしながら、近年、Mattice ら¹⁴⁾によって Monte Carlo 計算から鎖の長さが有限の場合には $\langle m^2 \rangle$ に排除体積効果が無視できないという結果が報告され Mansfield¹⁵⁾ もこの問題をとり上げている。

$\langle m^2 \rangle$ に対して排除体積効果の影響があるか否かを実験的に検討するためには、なるべく広い範囲で分子量の異なる高分子試料について $\langle m^2 \rangle$ の測定値を求めるか、あるいは、溶媒を種々変えて $\langle m^2 \rangle$ を測定することが必要である。

本研究はポリ(*p*-メトキシスチレン)について、分子量を8万から75万まで変えた5試料を用い、ベンゼン溶液中での双極子モーメントの測定値を求め、計算結果と比較すると共に以上の点についても検討を行ったものである。

II. 実 験

(1) ポリマー試料

PMeOSt 試料は sec-ブチルリチウムを開始剤に用い、テトラヒドロフラン中 -40°C でのアニオン重合により作成したものであり、詳細については前報¹⁶⁾に述べた。Table 1 に各試料の重量平均分子量 M_w 、分子量分布指数 M_w/M_n の値を示した。 $(M_n, \text{数平均分子量})$

Table 1. Characteristics of polymer samples.

Polymer	M_w^a	M_w/M_n^b
A08	79,000	1.08
A12	118,000	1.05
A33	331,000	1.04
A60	588,000	1.09
A75	755,000	1.11

^a Determined by LS.

^b Determined by GPC.

(2) 誘電率および密度の測定

溶媒のベンゼンは molecular sieve 4A で乾燥後、蒸留し、更に再度 molecular sieve を通して精留することにより精製した。また、測定に用いたポリマー溶液の濃度は、重量分率 w で 0.01~0.03 である。

ポリマー溶液の誘電率は General Radio 社製、Capacitance Bridge GR1620 型に三端子白金電極セルを組み合わせた装置⁶⁾を用い、周波数 10 kHz で測定を行った。電極セルは熱媒にシリコンオイルを用いた恒温槽内に固定し、 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ の温度制御を行った。

溶液の密度は、容量 10 ml のメスフラスコ型毛細管比重計を用いて測定した。

III. 結果および考察

ポリ(*p*-メトキシスチレン)の構造単位当りの平均双極子モーメント μ は、誘電率 ϵ と密度 ρ の測定値から、Debye の理論¹⁷⁾に基づく標準的な方法により求めた。

$w \rightarrow 0$ における溶質の比分子極 p_2 は Halverstadt-Kumler 式¹⁹⁾により求める。

$$p_2 = p_1 \left(1 + \frac{3\alpha}{(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_1 + 2)} - \frac{\beta}{\rho_1} \right) \quad (1)$$

ただし、 $\alpha = d(\epsilon_{12} - \epsilon_1)/dw$, $\beta = d(\rho_{12} - \rho_1)/dw$, 添字 1, 2, 12 はそれぞれ溶媒, ポリマー, 溶液を表す。ポリマーの構造単位分子分極を $P_2 = p_2 \cdot M_0$ (M_0 , 構造単位分子の分子量) とすると、双極子モーメント μ は次式により求めることができる。

$$\mu^2 = \{9kT/(4\pi N_A)\} (P_2 - [MR]_D) \quad (2)$$

ただし、 k は Boltzmann 定数、 N_A は Avogadro 定数、 T は温度である。 $[MR]_D$ は D 線に対する分子屈折であり、電子分極と原子分極の和が $[MR]_D$ に等しいという近似を用い、 $[MR]_D$ の値は原子屈折の和として算出した。

Table 2 に、(2) 式により算出した双極子モーメント μ の値、および、双極子モーメント比 $D_r = \langle m^2 \rangle / n\mu_0^2 = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$ (m , 分子全体の平均双極子モーメント; n , 構造単位の数; μ_0 ,

Table 2. The dipole moment μ^a and dipole moment ratio D_r^b obtained for PMeOST samples with different molecular weights at various temperatures.

Temp. ($^\circ\text{C}$)	25	30	35	40	45	50	55
Sample							
A08 μ (debye)	1.204 ₄	1.208 ₆	1.212 ₅	1.215 ₈	1.218 ₈	1.221 ₄	1.223 ₉
D_r	0.919	0.920	0.922	0.924	0.925	0.927	0.930
A12 μ (debye)	1.201 ₄	1.206 ₇	1.211 ₇	1.216 ₂	1.220 ₅	1.224 ₃	1.227 ₈
D_r	0.914	0.917	0.921	0.924	0.927	0.932	0.936
A33 μ (debye)	1.215 ₂	1.217 ₉	1.220 ₁	1.221 ₉	1.223 ₁	1.223 ₈	1.224 ₀
D_r	0.935	0.934	0.934	0.933	0.932	0.931	0.930
A60 μ (debye)	1.215 ₃	1.218 ₁	1.220 ₄	1.222 ₁	1.223 ₃	1.224 ₀	1.224 ₃
D_r	0.935	0.935	0.934	0.933	0.932	0.931	0.930
A75 μ (debye)	1.208 ₅	1.212 ₄	1.215 ₈	1.218 ₈	1.221 ₃	1.223 ₄	1.225 ₀
D_r	0.925	0.926	0.927	0.928	0.929	0.930	0.932

^a The dipole moment μ is calculated according to Eq (2), i.e. $\mu = 0.01281 \sqrt{(P_2 - [MR]_D)T}$, in which 39.604 ml was used for $[MR]_D$ of PMeOST.

^b $D_r = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$.

構造単位に相当する低分子化合物の双極子モーメント)を示した。

高分子の二乗平均双極子モーメント $\langle m^2 \rangle$ は、各構造単位が、主鎖に垂直な方向にある場合、あるいは対称性のために結果的に垂直方向の双極子成分だけを考えればよい場合には、二乗平均鎖両端間距離 $\langle r^2 \rangle$ とは異なり排除体積効果の影響を受けないことが、まず、Marchal, Bonoit¹⁰⁾ によりまた、その後、他の人たちによっても示された。永井, 石川¹²⁾, 土井¹³⁾によれば、鎖が十分に長いとき ($n \rightarrow \infty$) 次式が導かれる。

$$\alpha_\mu^2 - 1 = [\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_0 \langle m^2 \rangle_0] (\alpha_r^2 - 1) \quad (3)$$

$$\alpha_\mu^2 = \langle m^2 \rangle / \langle m^2 \rangle_0 = \langle \mu^2 \rangle / \langle \mu^2 \rangle_0, \quad \alpha_r^2 = \langle r^2 \rangle / \langle r^2 \rangle_0$$

ただし、 α_μ および α_r は、それぞれ、双極子モーメントおよび鎖の広がりに対する膨張係数である。 $\langle m^2 \rangle_0$ および $\langle r^2 \rangle_0$ は非摂動状態における値を示す。また \mathbf{r} は、鎖両端間距離のベクトル、 \mathbf{m} は、分子の双極子モーメントベクトルである。高分子鎖の各構造単位が、主鎖に垂直にある場合は、上式で $\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \rangle_0 = 0$ となり、 α_μ は 1 となる。したがって、このようなポリマーの双極子モーメントには、排除体積効果が表れないことになる。しかしながら、近年、Mattice ら¹⁴⁾は、モデルポリマーについての Monte Carlo 計算から $\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \rangle_0 = 0$ のときでも α_μ は必ずしも 1 にならないという結果を報告した。ついで、Mansfield¹⁵⁾もこの問題をとり上げたが、(1)式と Mattice らの計算結果のずれは、鎖の長さが有限である場合には、 $N^{-1/2}$ に比例する補正項が加わるためであり、鎖が十分に長い ($n \rightarrow \infty$) ときには (1) 式は正しいというのが、その結論である。しかし、一方、Mansfield は、一次の摂動展開による取扱では、 $\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \rangle_0 = 0$ のとき、 $n \rightarrow \infty$ では、 α_μ は必ずしも 1 にはならず、 $\langle m^2 \rangle$ は弱い排除体積効果を示すという結果を報告している。

本研究でとり上げた PMeOST に関し、その構造単位に当たるメトキシベンゼンの双極子は分子主軸に対して 55° の傾きを持つことが知られている²⁰⁾。PMeOST について双極子を主鎖に垂直な成分と平行な成分にわけて考えると、 $-\text{OCH}_3$ の内部回転が、自由回転であるとすれば、平行な成分は相殺されて 0 となり、主鎖に垂直な双極子成分だけが残ることになる。したがって PMeOST は $\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \rangle_0 = 0$ が成立する高分子と考えてよいであろう。

Table 2 をみると双極子モーメント μ ($\mu^2 = \langle m^2 \rangle / n$) の測定結果は、先ず、各温度において、分子量の変化に対する μ の値には、一定傾向の変化はみられない。Fig. 1 は μ の値を

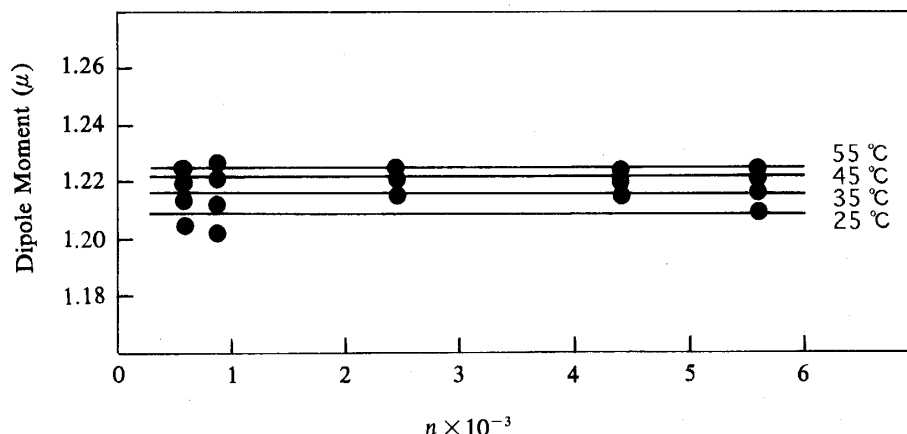


Fig. 1. The experimental values of μ as a function of the number of structural units in PMeOST chain.

重合度 n に対しプロットしたものである。45°C, 55°C での μ の測定値は n に対してほぼ一定であるが, 25°C, 35°C での測定値には 1.2~0.75% 程度の範囲内でややばらつきがみられる。しかし, これらは測定誤差の範囲内であり, n の相違による差とは云えない程度のものであると考えられる。

以上のことにより, 本研究における PMeOSt の分子量 8~75 万の 5 試料について, 双極子モーメントのベンゼン溶液中 25~55°C の温度範囲の測定からは, μ の値は試料の分子量にはよらずにほぼ一定であり, μ に対する排除体積効果の影響は認められなかったというのが結論である。

μ に対する排除体積効果の影響についての実験的検討を行った例は従来, 極めて少ないが, 古くは, Mark, Liao²¹⁾ によるポリジメチルシロキサンのシクロヘキサン溶液での測定, 最近では Küçükyavuz²²⁾ らによるポリプロピレンオキサイドのトルエンおよびイソオクタン溶液での測定, また筆者の一人(佐藤)と山口²³⁾によるポリエチレンオキサイドのベンゼン溶液での測定等の報告があげられる。古い報告では, μ の測定精度や試料にも多少問題があると思われるが, これまでの報告では, いずれも μ に排除体積効果が表われたという結果は得られていない。

次に conformation についての計算結果との比較であるが, 鎖の広がりについては特性比 $C_r = \langle r_0^2 \rangle / nl^2$ (r_0 , 非摂動鎖長; n , 結合の数; l , 結合の長さ) が, 用いられるのに対し, 双極子モーメントについては, 双極子モーメント比 $D_r = \langle m^2 \rangle / n\mu_0^2$ (m , 分子全体の平均双極子モーメント; μ_0 , 構造単位 of 双極子モーメント; n , 構造単位の数) が問題とされる。PSt のパラハロゲン誘導体として例えばポリ(*p*-クロロスチレン)については Mark, Saiz⁵⁾ らによる計算結果が報告されており, atactic な PClSt で D_r は 0.55~0.57 (300 K) が得られている。また D_r の温度係数は, 負となっている。この計算で, 主鎖の回転異性状態およびコンホメーションエネルギーについては, 前報で述べたように PSt で近似できるという仮定が用いられている。PMeOSt の D_r の測定値は Table 2 に示したように 25°C での平均値は 0.926 ± 0.009 となり Saiz らの計算値よりかなり大きい。また, D_r の温度依存性は殆どみられないというのが実験結果である。温度の上昇と共に μ の値がやや増える傾向がみられるが, これは, 溶媒の効果によるものであり, このことについては, 以前報告した⁷⁾。すなわち, 温度の上昇と共に溶媒の誘電率はやや減少するため, μ の値は大きくなる。従って, 同溶媒, 同温度で測定した μ_0 の値を D_r の計算に用いる時は, この溶媒効果はある程度相殺されることになるが, 得られた D_r の値にはほとんど温度依存性がみられない。

PMeOSt については以前にラジカル重合で得られた一試料について双極子モーメントを測定, 報告したが⁸⁾, その値 $D_r = 0.942$ と, 本研究で得られた値 $D_r = 0.926$ は, かなり近い値である。ラジカル重合とリビングアニオン重合で得られた試料とでは tacticity に差があることを考えれば, 妥当な値であろうと思われる。

また, 計算値との差が, かなり大きいことは PMeOSt の $-\text{OCH}_3$ の内部回転が主鎖の形態に影響するとすれば, PMeOSt の conformation を PSt の conformation で近似することに問題があるということも一因であろうと思われるが, これは今後検討すべき問題である。

References

- 1) P. J. Flory, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience Publishers, New York, 1969.
- 2) A. D. Williams and P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3111 (1969); P. J. Flory and A. D. Williams, *ibid.*, **91**, 3118 (1969).
- 3) J. E. Mark, J. Chem. Phys., **56**, 451 (1972); *ibid.*, **56**, 458 (1972).
- 4) D. Y. Yoon, P. R. Sundararajan, and P. J. Flory, Macromolecules, **8**, 776 (1975).
- 5) E. Saiz, J. E. Mark, and P. J. Flory, Macromolecules, **10**, 967 (1977).
- 6) N. Yamaguchi, M. Sato, and M. Shima, Polym. J., **20**, 97 (1988).
- 7) M. Sato, N. Yamaguchi, and M. Shima, *ibid.*, **23**, 73 (1991).
- 8) M. Shima, N. Yamaguchi, and M. Sato, Makromol. Chem., **192**, 531 (1991).
- 9) M. Shima, M. Sato, and M. Atsumi, Polym. J., **26**, 579 (1994).
- 10) J. Marchal and H. Benoit, J. Polym. Sci., **23**, 223 (1957).
- 11) W. H. Stockmayer, Pure Appl. Chem., **15**, 539 (1967).
- 12) K. Nagai and T. Ishikawa, Polym. J., **2**, 416 (1971).
- 13) M. Doi, Polym. J., **3**, 252 (1972).
- 14) W. L. Mattice and K. K. Carpenter, Macromolecules, **18**, 2236 (1985).
- 15) M. L. Mansfield, Macromolecules, **19**, 1427 (1986).
- 16) M. Atsumi, M. Sato, and M. Shima, Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ., **46**, 1377 (1995).
- 17) P. Debye, "Polar Molecules", Chemicalcatalog, New York (1929).
- 18) P. Debye and F. Bueche, J. Chem. Phys., **19**, 589 (1951).
- 19) I. F. Halverstadt and W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2988 (1942).
- 20) C. P. Smyth, "Dielectric Behavior and Structure", McGraw-Hill, New York (1955).
- 21) S. C. Liao and J. E. Mark, J. Chem. Phys., **59**, 3825 (1973).
- 22) Z. Küçükyavus, K. Alyuruk, and A. M. Ahmad, Polymer, **32**, 564 (1991).
- 23) N. Yamaguchi and M. Sato, Sci. Rep. Tokyo Woman's Christian Univ., **43**, 1181 (1992).

Dipole Moments of Poly(*p*-methoxystyrene);
Study of Excluded Volume Effect on the Dipole Moment

Mari SATO, Miharuru ATSUMI, and Mikiko SHIMA

Synopsis

Dipole moment of PMeOSt was studied on five samples having a variety of molecular weight from 8×10^4 to 75×10^4 .

All the polymer samples were prepared by anionic polymerization, of which molecular weight dispersity index, M_w/M_n (M_w , weight average molecular weight; M_n , number average molecular weight), was 1.04~1.11.

The dipole moments were determined from measurements of the dielectric constants and densities in benzene solution at several temperatures in the range between 25 and 55°C.

It was found that the value of the dipole moment showed little change depending on molecular weight; the average dipole moment per repeating unit, μ , was obtained as 1.209D at 30°C for the sample of $M_w = 7.9 \times 10^4$, 1.218D ($M_w = 33.1 \times 10^4$) and 1.212D ($M_w = 75.5 \times 10^4$). The experimental results leads a conclusion that excluded volume effect doesn't exhibit on the dipole moment of polymer.

It was also found that the value of the dipole moment ratio, $D_r = \langle \mu^2 \rangle / \mu_0^2$, showed little change with changing temperature and its value was 0.928 ± 0.005 , (μ_0 , dipole moment of structural unit of the polymer chain).

The experimental values of the dipole moment ratio were compared with those calculated from conformational analysis of the polymer chain.